
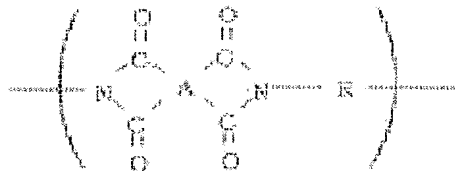


**LIQUID CRYSTAL ORIENTED FILM****Publication number:** JP7209650 (A)**Publication date:** 1995-08-11**Inventor(s):** YUSA MASAMI; KATO TOSHIHIKO; ODAKAWA YASUHISA;  
MIYADERA YASUO; KANETANI YUICHI**Applicant(s):** HITACHI CHEMICAL CO LTD**Classification:****- international:** **C09K19/56; G02F1/1337; C09K19/56; G02F1/13;** (IPC1-7): G02F1/1337; C09K19/56**- European:** G02F1/1337T4**Application number:** JP19940002511 19940114**Priority number(s):** JP19940002511 19940114**Also published as:** JP3050477 (B2)**Abstract of JP 7209650 (A)**

**PURPOSE:** To improve the visual angle of a liq. crystal display element by incorporating a polymer having a part where the pretilt angle of the liq. crystal molecule formed by irradiating a specified region on the surface with light is different and having a specified repeating unit.

**CONSTITUTION:** The specified region of the surface of a polyimide contg. a structural unit shown by the formula is irradiated with light to provide a part having a different orientational property. The polyimide preferably contains 1-100mol% of the structural unit. When the number of the structural units is too small, the change in the pretilt angle at the time of irradiating with light is small, and an excellent resolution is not attained.; A liq. crystal oriented film is formed on a glass electrode substrate furnished with a transparent electrode of ITO(indium tin oxide), and a couple of the substrates are opposed to clamp a liq. crystal. In this case, the liq. crystal oriented film with no pretilt angle change can be formed on one of the substrates.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-209650

(43) 公開日 平成7年(1995)8月11日

|                           |       |         |     |        |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 2 F 1/1337            | 5 2 5 |         |     |        |
| C 0 9 K 19/56             |       | 9279-4H |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

|           |                 |          |   |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平6-2511       | (71) 出願人 | 000004455<br>日立化成工業株式会社<br>東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 |
| (22) 出願日  | 平成6年(1994)1月14日 | (72) 発明者 | 湯佐 正己<br>茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内    |
|           |                 | (72) 発明者 | 加藤 利彦<br>茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内    |
|           |                 | (72) 発明者 | 小田川 泰久<br>茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内   |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 若林 邦彦                                   |

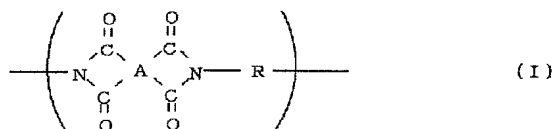
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向膜

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 表面に光を照射することで液晶分子のプレチルト角の異なる部分を有する液晶配向膜を提供する。

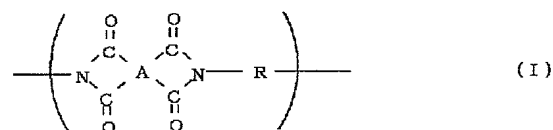
【構成】 液晶配向膜は液晶分子のプレチルト角の異なる部分を有する配向膜であって、そのプレチルト角の異なる部分は一般式 I で示されるポリマーを含むものである。一般式 I で示されるポリマーは例えば、3, 4, 3', 4'-ビスクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物と p-フェニレンジアミンを反応させることにより得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】液晶表示素子内に使用される液晶分子を配向させる液晶配向膜であって、その液晶配向膜は表面の所定箇所に光を照射することで形成された液晶分子のプレチルト角の異なる部分を有し、かつその配向膜は化1の一般式(I)で示される繰り返し単位のポリマーを含むことを特徴とする液晶配向膜。

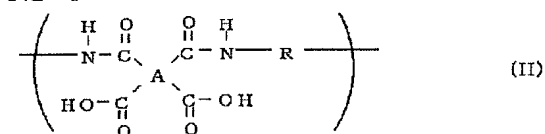
## 【化1】



(ただし、一般式(I)中Aは脂肪族又は脂環式構造を含むテトラカルボン酸二無水物の四価の残基、Rは二価の有機基。)

【請求項2】液晶表示素子内に使用される液晶分子を配向させる液晶配向膜であって、その液晶配向膜は表面の所定箇所に光を照射することで形成された液晶分子のプレチルト角の異なる部分を有し、かつその配向膜は化2の一般式(II)で示される繰り返し単位のポリマーを含むことを特徴とする液晶配向膜。

## 【化2】



(ただし、一般式(II)中Aは脂肪族又は脂環式構造を含むテトラカルボン酸二無水物の四価の残基、Rは二価の有機基。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、部分的に液晶分子の配向性の異なる部分を有する液晶配向膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に液晶配向膜は液晶表示素子に使用され、液晶分子をある一定方向にそろえて配列させる、すなわち配向させる必要があるために設けられている。液晶表示素子は従来より、時計、電卓、コンピュータ、ワードプロセッサなどのディスプレイに使用されている。液晶表示素子の基本構造としては、透明電極上に配向膜を設けた2枚の基板が配向膜を内側にして配置され、その間に液晶が封入された構造を取っているのが普通である。

【0003】このような液晶表示素子はネマチック液晶をねじれ構造にしたツイステッドネマチック(TN)モードやスーパーツイステッドネマチック(STN)モードによる表示が知られている。また、液晶表示素子の駆動としては、電極が基板上にストライプ状または格子状

などの表示パターンで形成されているマトリックス表示や、薄膜トランジスタ(TFT)を用いたものが知られており、表示品質としては通常のブラウン管に匹敵するものが実現されている。ところが、このような液晶表示素子は視野角が狭い欠点がある。

【0004】この視野角を改善するためにはいくつかの方法が提案されている。例えば、94最新LCDテクノロジー91頁には配向膜をラビングしてレジストでパターンニングした後に逆方向にラビングする2回ラビング法や配向膜を2層構造にする方法が示されている。しかしながら、これらの方法は、レジストを用いたパターンニング工程が含まれるため、製造価格が高くなる、従来の配向膜材料では耐溶剤性が悪いなどの問題点がある。

## 【0005】

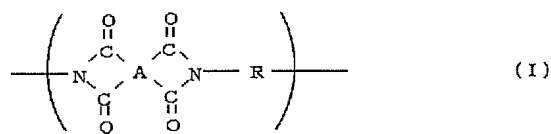
【本発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来技術の問題点を解決し、配向膜表面に光を照射して液晶分子のプレチルト角を変化させた部分を有する液晶配向膜に関する。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明における液晶配向膜は、化3〔一般式(I)〕

## 【0007】

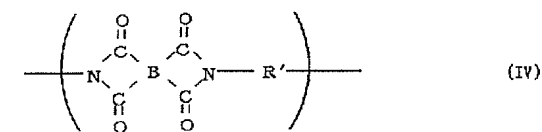
## 【化3】



(ただし、一般式(I)中、Aは脂肪族又は脂環式構造を含むテトラカルボン酸二無水物の四価の残基、Rは二価の有機基を示す)で表わされる構成単位を含んでなるポリイミド表面の所定箇所に光を照射して液晶分子の配向性の異なる部分を有するものである。

【0008】前記ポリイミドは、一般式(I)で表わされる構成単位及び以外に、化4〔一般式(IV)〕

## 【化4】



(ただし、一般式(IV)中、Bは一般式(I)におけるテトラカルボン酸二無水物の四価の残基以外のテトラカルボン酸二無水物の四価の残基、R'は二価の有機基を示す)で表わされる構成単位を含んでいてもよい。

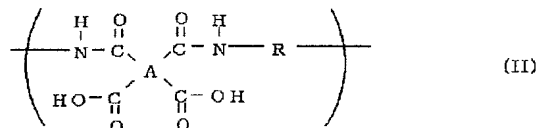
【0009】前記ポリイミドは、前記一般式(I)で表わされる構成単位を1~100モル%含むのが好ましく、特に5~100モル%含むのが好ましい。以上において、全体が100モル%になるように一般式(IV)で表わされる構成単位を適宜含有させることができる。一

般式(I)で表わされる構成単位が少な過ぎるポリイミドは、光を照射した場合のプレチルト角変化が小さく良好な分割ができない。

【0010】前記液晶配向膜をITO(Indium Tin Oxide)等の透明電極が設けられたガラス板等の電極基板上に形成し、その一對を対向配置し、この電極基板間に液晶を挟持させて液晶挟持基板とすることができる。この場合液晶挟持基板の一方の電極基板に形成された液晶配向膜は、プレチルト角の変化がないものでも良い。また、上記液晶挟持基板を用い、公知の方法により、液晶挟持基板を有する液晶表示素子とすることができる。

【0011】前記液晶配向膜は、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を含有してなる液晶配向膜用材料を用いて作製することができる。このポリアミド酸は、化5〔一般式(II)〕

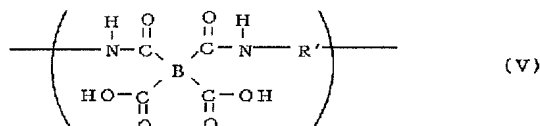
【化5】



〔ただし、一般式(II)中、A及びRは一般式(I)に同じである〕を含むものである。

【0012】前記ポリアミド酸は、一般式(II)で表わされる構成単位以外に、化7〔一般式(V)〕

【化6】



〔ただし、一般式(V)中、B及びR'は一般式(IV)に同じである〕で表わされる構成単位を含んでいてもよい。

【0013】前記ポリアミド酸は、前記一般式(II)で表わされる構成単位を1~100モル%含むのが好ましく、特に5~100モル%含むのが好ましい。以上において、全体が100モル%になるように一般式(V)で表わされる構成単位を適宜含有させることができる。

【0014】前記液晶配向膜は、次に説明するポリイミド系樹脂を含有してなる液晶配向膜用材料を用いて作製することができる。ポリイミド系樹脂とは、前記ポリイミド及びその前駆体を総称する。ポリイミドの前駆体としては前記ポリアミド酸及びこのポリアミド酸が部分的にイミド化されたものを含む。

【0015】上記ポリイミド系樹脂は、化7〔一般式(III)〕

【0016】

【化7】



〔ただし、一般式(III)中、Aは脂肪族又は脂環式構造を含むテトラカルボン酸二無水物の四価の残基を示す〕で表わされるテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物を反応させることにより製造することができる。

【0017】上記ポリイミド系樹脂の製造において、酸成分として前記一般式(III)で表わされるテトラカルボン酸二無水物は1~100モル%を含むのが好ましく、特に5~100モル%を含むのが好ましい。以上において、全体が100モル%になるように一般式(II)で表わされるテトラカルボン酸二無水物以外のテトラカルボン酸二無水物を適宜含有させることができる。

【0018】前記一般式(III)で表わされるテトラカルボン酸二無水物としては、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、ビス〔ビスシクロ(2, 2, 1)ヘプター-2, 3-ジカルボン酸無水物〕スルホン、1, 3-ジ(3, 4-ジカルボキシシクロヘキシル)シクロヘキサノール二無水物、ビスシクロ(2, 2, 1)ヘプター-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ(2, 2, 2)オクター-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物等がある。これらは2種以上を併用してもよい。

【0019】前記一般式(III)で表わされるテトラカルボン酸二無水物以外のテトラカルボン酸二無水物としては、エチレングリコールビス(トリメリット酸無水物)、1, 3-アロパンジオールビス(トリメリット酸無水物)、1, 4-ブタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、1, 5-ペンタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、1, 6-ヘキサンジオールビス(トリメリット酸無水物)、1, 8-オクタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、1, 10-デカンジオールビス(トリメリット酸無水物)、1, 16-ヘキサデカンジオールビス(トリメリット酸無水物)、ピロメリット酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7, -

ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ナフタレン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8, テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、【0020】ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロキサン二無水物、p-フェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2'-ビス(4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロプロピル)ベンゼンビストリメリット酸二無水物、

1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロプロピル)ベンゼンビストリメリット酸二無水物、

【0021】(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、ビス(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 5, 5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ベンゼン二無水物、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビフェニル二無水物、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}(トリフルオロメチル)ベンゼン二無水物、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル二無水物、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ジフェニルエーテル二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキシ)(トリフルオロメチル)ベンゼン二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ビフェニル二無水物などがある。これらは2種以上併用してもよい。

【0022】前記ジアミン化合物としては、4-(4-アミノフェニル)-3-アミノ安息香酸、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 6-ジアミノピリジン、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)エチルホスフィンオキサイド、ビス-(4-アミノフェニル)-N-ブチルアミン、ビス-(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン、N-(3-アミノフェニル)-4-アミノベンズアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン

m-フェニレンジアミン、m-キシレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、

4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン

2, 2-ビス(4-(アミノフェキシフェニル))プロパン

【0023】2, 4-ビス( $\beta$ -アミノ- $\alpha$ -ブチル)トルエン、ビス(p- $\beta$ -アミノ- $\alpha$ -ブチル-フェニル)エーテル、ビス(p- $\beta$ -メチル- $\alpha$ -アミノ-ペンチル)ベンゼン、ビス-p-(1, 1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(2-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-カルバモイル-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(3-カルバモイル-4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-スルファモイル-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(3-スルファモイル-4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(3-カルボキシ-4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、

【0024】1, 3-ビス[2-{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロイソプロピル]ベンゼン

p-ビス(3-カルボキシ-4-アミノフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、4, 4'-ビス(3-カルボキシ-4-アミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、1, 2-ビス(3-カルボキシ-4-アミノフェニル)テトラフルオロエタン、1, 3-ビス(3-カルボキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 5-ビス(3-カルボキシ-4-アミノフェニル)デカフルオロペンタン、ジアミノベンゾトリフルオライド、ビス(トリフルオロメチル)フェニレンジアミン、ジアミノテトラ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ジアミノ(ペンタフルオロエチル)ベンゼン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(アミノフェノキシ)ジ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス[(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ]ベンゼン、ビス[(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ]ビフェニル、ビス{[(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ]フェニル}

ル}ヘキサフルオロプロパンヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、プロピレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4, 4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、

【0025】2, 12-ジアミノドデカン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 17-ジアミノアイコサデカン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 10-ジアミノ-1, 10-ジメチルデカン、1, 12-ジアミノオクタデカン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジブromo-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジイソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジブromo-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

【0026】3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジブromo-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジブromo-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,

【0029】3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラブromo-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラブromo-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、

【0030】3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメトキシ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラエトキシ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラブromo-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノベンゾフェノンなどがあり、これらは2種類以上を併用してもよい。

【0031】また、ジアミンの一部としては、シリコンジアミンを使用してもよい。シリコンジアミンとしては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 1-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 1-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)-1, 1, 1-テトラメチルジシロキサン等がある。シリコンジアミンを使用するときは、これらは、ジアミンの総量に対して、0.1~10モル%使用するのが好ましい。シリコンジアミンの使用により、得られるポリイミド系樹脂は、密着性が向上する。

【0032】前記ポリイミド系樹脂の製造に際しては、前記テトラカルボン酸二無水物と前記ジアミンを適当な温度で反応させる。この反応に際し、適当な条件を選定することにより、イミド化の度合を適宜調整することができる。例えば、100℃以上特に120℃以上で、必

要に応じ、トリブチルアミン、トリエチルアミン、亜リン酸トリフェニル等の触媒の存在下に反応させることにより、完全に又はほとんど完全にイミド化したポリイミドを製造することができ、(触媒は、反応成分の総量に対して0~15重量%使用するのが好ましく、特に0.01~15重量%使用するのが好ましい)、80℃以下、特に50℃以下で反応させるとそのポリイミドの前駆体であつて全く又はほとんどイミド化されていない、ポリアミド酸を製造することができる。さらにイミド化が部分的に進行したポリイミド前駆体を製造することもできる。

【0033】また、上記、ポリアミド酸又は、イミド化が部分的に進行したポリイミドの前駆体をさらに100℃以上、特に120℃以上に加熱してイミド化させる方法又は無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド等の閉環剤、さらに必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒の存在下に、化学閉環(イミド化)させる(閉環剤及び閉環触媒は、それぞれ酸無水物1モルに対して1~8モルの範囲内で使用するのが好ましい)方法によって、イミド化がほとんど又は完全に完結したポリイミドを製造することができる。これらの反応は、有機溶剤の存在下で行うのが好ましい。

【0034】上記の反応において使用できる有機極性溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、m-クレゾール、クロルベンゼンなどがあり、互いに相溶すれば2種類以上を混合して用いても良い。また、これらの有機極性溶媒とともに、トルエン、キシレン、セロソルブアセテート、メチルセロソルブなどの汎用溶媒をポリイミド樹脂又はその前駆体の溶解性を低下させない範囲で併用することができる。また、反応原料を加える順番などに特に制限はない。

【0035】このようにして得られるポリイミド系樹脂において、ポリイミド前駆体、特にポリアミド酸は、N, N-ジメチルアセトアミドに0.1g/dlの濃度で溶解し、30℃で測定したときの還元粘度が0.1dl/g以上であるのが好ましい。

【0036】前記液晶配向膜用材料は、前記ポリイミド系樹脂を含有するものであるが、このポリイミド系樹脂を有機溶媒に溶解したもの(ワニス)であるのが好ましい。有機溶媒としては、ポリイミド系樹脂の製造時に使用できるものとして先に例示したものが使用できる。使用する有機溶媒の選択は、ポリイミド系樹脂の溶解性を考慮して決定されるが、ポリイミド系樹脂のうち、ポリアミド酸等のポリイミドの前駆体は有機溶媒への溶解性は良好である。

【0037】前記液晶配向膜材料には、ポリイミド樹脂



またはポリアミド酸樹脂のほかに添加剤を用いることもできる。ここで使用される添加剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトンなどのベンゾフェノン類、クロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-メチルチオクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルメチルケタールなどのベンゾイン類、チオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、2,4-ジメチルチオキサンソン、2,4-ジエチルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソンなどのチオキサンソン類、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物、2,2'-ビス((4-ステアリルアミノ)フェノキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス((4-ラウリルアミノ)フェノキシフェニル)プロパンなどの長鎖の脂肪族鎖を有する化合物などがあり、これらは2種以上併用してもよい。使用する添加剤の量としては、液晶配向膜材料中のポリイミド樹脂やポリアミド酸樹脂の重量に対して0.01~60重量%である。0.01重量%より少ないと、プレチルトの変化の効果が小さく、60重量%より多くなると信頼性などに問題を生じる。

【0038】前記液晶配向膜用材料は、例えば、あらかじめITO(Indium Tin Oxide)等の透明電極が形成されたガラス基板等の適当な基板上に塗布され、乾燥してポリイミド層とされる。塗布方法としては、スピンコート法、浸漬法、印刷法、吹付け法等の方法が用いられる。乾燥温度は100~250℃、好ましくは150~230℃の範囲で選択されるが、ポリイミド系樹脂としてポリアミド酸等のポリイミドの前駆体を使用する場合は、閉環が起こる温度以上とされ、このためには150℃以上が好ましく、特に180℃以上が好ましい。また加熱時間は1分~6時間が好ましく、特に1分~3時間が好ましい。基板とポリイミド層との密着性をよくするために、この間にシランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤を用いてもよい。

【0039】本発明に於いてポリイミド、ポリアミド酸を含む樹脂層の、表面所定箇所に光を照射して液晶配向

膜として用いる。また、この液晶配向膜を有する液晶挟持基板を用いて公知の方法により液晶表示素子を得ることができる。

【0040】ここで用いる光の種類は特に限定されない。例えば、UV、Deep UV等があり、これらの光は高圧水銀ランプ、水銀キセノンランプ、低圧水銀ランプ、メタルハイドランプなどのランプから照射される。また、高出力の紫外レーザーであるエキシマレーザーも用いることができる。照射する光の量についても特に限定はないが、0.1から30ジュール/平方センチの範囲で照射される。これよりも少ないと、配向性の変化が小さく、大きいと配向膜に劣化がおり信頼性などに問題を生ずる。また、光を照射する時期についても特に限定はされない。ポリイミドを基板に塗布後、乾燥後、ラビング処理後などいずれの場合でもよい。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例によって限定されるものではない。

合成例1

温度計、攪拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、N,N-ジメチルアセトアミド8g及びp-フェニレンジアミン1.08g(10ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。ジアミンが溶解したあと、シクロヘキサン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物1.12g(5ミリモル)、1,10-デカンジオールビス(トリメリット酸無水物)2.61g(5ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、攪拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

【0042】合成例2

温度計、攪拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、N-メチルピロリドン8g及びp-フェニレンジアミン1.08g(10ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。ジアミンが溶解したあと、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物1.47g(7ミリモル)、1,10-デカンジオールビス(トリメリット酸無水物)1.57g(3ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、攪拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

【0043】合成例3

温度計、攪拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、N-メチルピロリドン8g及びp-フェニレンジアミン1.08g(10ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。ジアミンが溶解したあと、3,4,3',4'-ビス(シクロヘキシル)テトラカルボン酸二無水物1.84g(6ミリモル)、1,10-デカンジオールビス(トリメリット酸無水物)2.09g(4ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、攪拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

【0044】合成例4

温度計、攪拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、N-メチルピロリドン8g及びp-フェニレンジアミン1.08g(10ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。ジアミンが溶解したあと、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物2.94g(10ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、攪拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

#### 【0045】合成例5

温度計、攪拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、N,N-ジメチルアセトアミド8g及びp-フェニレンジアミン1.08g(10ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。ジアミンが溶解したあと、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物1.58g(8ミリモル)、1,10-オクタンジオールビス(トリメリット酸無水物)0.99g(2ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、攪拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

#### 【0046】合成例6

温度計、攪拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、N-メチルピロリドン8g及びp-フェニレンジアミン0.97g(9ミリモル)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.2g(1ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。ジアミンが溶解したあと、3,4,3',4'-ビシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物0.61g(2ミリモル)、1,10-デカンジオールビス(トリメリット酸無水物)4.18g(8ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、攪拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

#### 【0047】合成例7

温度計、攪拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、N-メチルピロリドン8g及びm-フェニレンジアミン0.86g(8ミリモル)、4,4'-ジ

アミノジフェニルメタン0.4g(2ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。ジアミンが溶解したあと、3,4,3',4'-ビシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物1.53g(5ミリモル)、1,10-デカンジオールビス(トリメリット酸無水物)2.61g(5ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、攪拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

#### 【0048】合成例8

温度計、攪拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、N-メチルピロリドン8g及びp-フェニレンジアミン0.97g(9ミリモル)、1,4-シクロヘキサジジアミン0.11g(1ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで攪拌した。ジアミンが溶解したあと、3,4,3',4'-ビシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物1.83g(6ミリモル)、1,10-デカンジオールビス(トリメリット酸無水物)2.09g(4ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、攪拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

#### 【0049】実施例1~10、比較例1、2

合成例1~8で得られたポリアミド酸の溶液をN-メチルピロリドンで固形分が5重量%になるように希釈した。この溶液2枚のITO透明電極付きガラス基板にスピナー塗布した。このあと100℃、1分予備乾燥、200℃、30分本硬化、ラビングを行った。また光照射は表1、2に示す工程の後行った。次にこの2枚の基板をラビング方向がアンチパラレルになるようにポリイミド層を対向させて組み合わせた後、周りを室温硬化エポキシ系接着剤で封止した。これらの試験用液晶セルに室温で液晶ZLI-4792(メルク社製商品名)を封入した。得られた液晶セルを130℃、1時間加熱した後、プレチルト角を測定した。表1、2に結果を示す。

#### 【0050】

#### 【表1】

| 使用した<br>ポリイミド |      | 光照射の<br>時期 | ランプの種類<br>(光照射量J/cm <sup>2</sup> ) | プレチルト角(度)<br>未照射部 照射部 |     |
|---------------|------|------------|------------------------------------|-----------------------|-----|
| 実施例1          | 合成例1 | 予備乾燥後      | 水銀キセノン<br>ランプ (5)                  | 9.9                   | 4.5 |
| 実施例2          | 合成例2 | 予備乾燥後      | 水銀キセノン<br>ランプ (2)                  | 7.8                   | 3.7 |
| 実施例3          | 合成例3 | ラビング後      | 低圧水銀<br>ランプ (1)                    | 8.3                   | 5.0 |
| 比較例1          | 合成例4 | ラビング後      | 低圧水銀<br>ランプ (2)                    | 8.5                   | 8.2 |
| 実施例4          | 合成例5 | ラビング後      | 低圧水銀                               | 5.1                   | 0.7 |

ランプ (3)

|      |      |       |                    |     |     |
|------|------|-------|--------------------|-----|-----|
| 実施例5 | 合成例6 | ラビング後 | エキシマ<br>レーザー (0.2) | 7.3 | 0.2 |
|------|------|-------|--------------------|-----|-----|

【0051】

【表2】

| (度)   | 使用した  | 光照射の  | ランプの種類                   | プレチルト角 |      |
|-------|-------|-------|--------------------------|--------|------|
|       | ポリイミド | 時期    | (光照射量J/cm <sup>2</sup> ) | 照射部    | 未照射部 |
| 実施例6  | 合成例7  | 本硬化後  | 低圧水銀<br>ランプ (3)          | 5.3    | 1.3  |
| 実施例7  | 合成例8  | 本硬化後  | 水銀キセノン<br>ランプ (10)       | 9.7    | 4.3  |
| 実施例8  | 合成例3  | ラビング後 | 低圧水銀<br>ランプ (2)          | 4.3    | 2.0  |
| 実施例9  | 合成例6  | 予備硬化後 | 水銀キセノン<br>ランプ (5)        | 7.8    | 1.9  |
| 実施例10 | 合成例8  | 予備硬化後 | 水銀キセノン<br>ランプ (3)        | 13.5   | 2.7  |
| 比較例2  | 合成例4  | 予備硬化後 | 水銀キセノン<br>ランプ (3)        | 4.3    | 4.2  |

【0052】

【発明の効果】本発明の液晶配向膜によれば、表面に光

を照射することで液晶分子のプレチルト角の異なる部分を形成できる。

フロントページの続き

(72)発明者 宮寺 康夫  
茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株  
式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 金谷 雄一  
茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社茨城研究所内